

Antistatic release layer films for e.g. adhesive tape substrates

Patent number: DE19612367
Publication date: 1997-10-02
Inventor: ALTHOFF RALF (DE); EBBRECHT THOMAS DR (DE);
HAMANN WINFRIED DR (DE); LERSCH PETER DR
(DE); SILBER STEFAN DR (DE); VALLERIE SVEN-
UWE DR (DE); WALLHORN ELLEN (DE)
Applicant: GOLDSCHMIDT AG TH (DE)
Classification:
- **International:** C09D183/04; C08K3/22; C08K9/00; C09D5/24;
C09D7/12; C09J7/02; G09F3/08
- **European:** C08K3/22; C09D183/04; C09D183/06
Application number: DE19961012367 19960328
Priority number(s): DE19961012367 19960328

Report a data error here

Abstract of DE19612367

A composition for the preparation of coating films with permanent antistatic properties comprises a crosslinkable silicone composition and electrically conductive inorganic metal oxides.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

10/537440
JC17 Rec'd PCT/PTO 03 JUN 2005

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 12 367 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 12 367.4
㉑ Anmeldetag: 28. 3. 96
㉒ Offenlegungstag: 2. 10. 97

㉓ Int. Cl. 6:
C 09 D 183/04
C 08 K 3/22
C 08 K 9/00
C 09 D 5/24
C 09 D 7/12
C 09 J 7/02
G 09 F 3/08

DE 196 12 367 A 1

㉔ Anmelder:
Th. Goldschmidt AG, 45127 Essen, DE

㉕ Erfinder:
Althoff, Ralf, 45721 Haltern, DE; Ebbrecht, Thomas,
Dr., 58455 Witten, DE; Hamann, Winfried, Dr., 45356
Essen, DE; Lersch, Peter, Dr., 46119 Oberhausen, DE;
Silber, Stefan, Dr., 47804 Krefeld, DE; Vallerien,
Sven-Uwe, Dr., 45239 Essen, DE; Wallhorn, Ellen,
45239 Essen, DE

㉖ Entgegenhaltungen:
DE 44 27 931 C1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Härtbare Silicon-Komposition mit leitfähigen anorganischen Metalloxid-Pigmenten

㉘ Formulierung zur Herstellung eines Beschichtungsfilms
mit permanenten antistatischen Eigenschaften, bestehend
aus einer vernetzbaren Silicon-Komposition und elektrisch
leitfähigen anorganischen Metalloxiden.

DE 196 12 367 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine härtbare Silicon-Komposition, die als antistatisches Material ein feinteiliges leitfähiges anorganisches Metalloxid-Pigment enthält, und deren Verwendung als Trennbeschichtungsmasse für flächige Substrate.

Mit vernetzbaren Gruppen modifizierte Siloxane werden in größerem Umfang als abhäsive Beschichtungsmittel für flächige Träger verwendet. Sie werden beispielsweise für die Beschichtung von Papieren und Folien eingesetzt, welche als Träger für selbstklebende Etiketten dienen. Die mit einem Haftkleber versehenen Etiketten haften auf der beschichteten Oberfläche noch in genügendem Maße, um die Handhabung der die Klebeetiketten aufweisenden Trägerfolien zu ermöglichen. Die Etiketten müssen aber von der beschichteten Trägerfolie abziehbar sein, ohne daß ihre Klebkraft für die spätere Verwendung wesentlich beeinträchtigt wird. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für abhäsive Beschichtungsmassen sind Verpackungspapiere, die insbesondere zur Verpackung von klebrigen Gütern dienen. Derartige abhäsive Papiere oder Folien werden zum Beispiel beim Verpacken von Lebensmitteln oder zum Verpacken technischer Produkte, wie z. B. Bitumen, verwendet.

Die elektrisch isolierenden Eigenschaften von Kunststoffen sind bekannt. Insbesondere bei Kunststofffolien macht sich diese Eigenschaft störend bemerkbar. In zunehmendem Maße wird daher jedoch auch eine gewisse elektrische Leitfähigkeit von Kunststofffolien für besondere Anwendungen gefordert. Herkömmliche Beschichtungen besitzen einen elektrischen Oberflächenwiderstand von $> 10^{13} \Omega \square$ und sind somit elektrisch isolierend und damit elektrostatisch aufladbar.

Es ist bekannt, zur antistatischen Ausrüstung von Folien eine elektrische Leitfähigkeit durch Zusatz von leitfähigen Partikeln in die Polymermatrix zu erzeugen. Daneben haben sich seit einiger Zeit auch Verfahren etabliert, bei denen der Basisfilm mit leitfähigen Beschichtungslacken überzogen wird. In großen Mengen werden daher elektrisch leitende Füllstoffe, wie z. B. Leitrüße oder Metallpulver, solchen antistatischen Beschichtungslacken zugesetzt bzw. in diese eingearbeitet. Um eine ausreichende Oberflächenleitfähigkeit zu erzielen, müssen Rußkonzentrationen von 10% bis 30% eingesetzt werden (Firmenschrift von Degussa: Schriftenreihe Pigmente, Degussa-Pigmentrüße für leitfähige Beschichtungen, Nummer 65, Seite 8 bis 15). Aufgrund seiner hohen Lichtabsorption kann Ruß jedoch nicht für transparente, helle Beschichtungen verwendet werden. Zudem erwärmt sich eine derartige Beschichtung bei direkter Bestrahlung mit Sonnenlicht stark. Auch die Verwendung ionenleitender organischer Verbindungen, wie z. B. quaternäre Ammoniumsalze, ist beschrieben. Letztere haben allerdings den Nachteil, daß der antistatische Effekt nur in Gegenwart hoher Luftfeuchtigkeiten vorhanden ist und somit nicht dauerhaft garantiert werden kann.

Durch die oben beschriebene Ausrüstung solcher Folien können die dauernden antistatischen Eigenschaften verbessert werden. Für Dehäsivbeschichtungen werden seit langem spezielle Polydimethyl- oder Polydiphenylsiloxane als Beschichtungsmaterialien verwendet. Im Falle einer Ausrüstung mit Ammoniumsalzen wirken Siloxane aufgrund ihrer Hydrophobie als äußerst effektive Feuchtigkeitsbarriere. Nachteilig ist ebenso, daß durch die Beschichtung einer entsprechend ausgerüsteten Basisfolie mit einer unpolaren Siliconüberzugsmasse die zuvor erzielten Leitfähigkeitseffekte drastisch reduziert werden, da Silicone bekanntermaßen eine schlechte elektrische Leitfähigkeit besitzen, wodurch die elektrisch leitfähigen Bestandteile wirkungsvoll isoliert werden.

Ein ähnlicher Effekt sollte erwartet werden, wenn leitfähige Pigmente direkt der Siliconmasse zugefügt werden. Aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie, des unpolaren Charakters und der extrem niedrigen Leitfähigkeit der Siloxane und einer daraus resultierenden guten Benetzung sollten die Partikel vollständig von Siliconmolekülen umhüllt sein und somit inaktiviert werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe ist daher die Bereitstellung einer Formulierung zur Herstellung eines Beschichtungsfilms mit permanenten antistatischen Eigenschaften, wobei die Silicontrennbeschichtung nicht ihre intrinsischen Release-Eigenschaften verlieren darf.

Überraschenderweise kann die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst werden durch eine Formulierung, enthaltend eine vernetzbare Silicon-Komposition, elektrisch leitfähige anorganische Metalloxide bzw. deren Mischungen und ggf. weitere Zusatzstoffe, wie Bindemittel, Dispergieradditive etc.

Als vernetzbare Silicon-Komposition können die üblicherweise zur Trennbeschichtung verwendeten Siliconsysteme eingesetzt werden. Dazu zählen Mischungen aus Vernetzungskatalysatoren und sogenannten thermisch härtbaren kondensations- oder additionsvernetzenden Siloxanen. Weiterhin können auch photoaktive Katalysatoren, sogenannte Photoinitiatoren, in Kombination mit UV-härtbaren kationisch vernetzenden Siloxanen auf Epoxid- und/oder Vinyletherbasis bzw. UV-härtbaren radikalisch vernetzenden Siloxanen, wie etwa acrylatmodifizierte Siloxane, verwendet werden. Ebenso ist die Verwendung von elektronenstrahlhärmbaren Siliconacrylaten möglich. Entsprechende Systeme sind kommerziell erhältlich und können je nach Verwendungszweck auch weitere Zusätze, wie Stabilisatoren oder Verlaufshilfsmittel, enthalten.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Arten von Organopolysiloxanmassen bekannt, aus denen auf der Oberfläche eines Substrates eine vollständig vernetzte Überzugsschicht durch Erhitzen oder Bestrahlen der aufgetragenen Masse hergestellt werden kann. Genannt seien Massen, wie z. B. in der EP-A-0 378 420 beschrieben, die durch Additionsreaktion vernetzen, nämlich durch Temperaturbehandlung eines Gemisches aus einem Organopolysiloxan mit direkt an die Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen und einem Organopolysiloxan mit direkt an die Siliciumatome gebundenen Vinylgruppen in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators. Auch photopolymerisierbare Organopolysiloxanmassen sind bekannt und können für den hier beschriebenen Einsatzzweck verwendet werden. Genannt seien beispielsweise Massen, die durch die Reaktion zwischen Organopolysiloxanen, die mit (Meth)acrylatgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste direkt an den Siliciumatomen gebunden aufweisen und in Gegenwart eines Photosensibilisators vernetzt werden (siehe EP-B-0 168 713, DE-C-38 20 294). Ebenfalls verwendbar sind Massen, bei denen die Vernetzungsreaktion zwischen Organopolysiloxanen, die mit Mercaptogruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste direkt an den Siliciumato-

men gebunden aufweisen und Organopolysiloxanen mit direkt an die Siliciumatome gebundenen Vinylgruppen in Gegenwart eines Photosensibilisators hervorgerufen wird. Solche Massen werden z. B. in der US-A-4 725 630 beschrieben. Beim Einsatz der z. B. in der DE-C-33 16 166 beschriebenen Organopolysiloxanmassen, die mit Epoxygruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste direkt an den Siliciumatomen gebunden aufweisen, wird die Vernetzungsreaktion durch Freisetzung einer katalytischen Säuremenge induziert, die durch Photozersetzung zugesetzter spezieller Oniumsalzkatalysatoren erhalten wird. Andere durch einen kationischen Mechanismus härtbare Organopolysiloxanmassen sind Materialien, welche z. B. Propenyloxysiloxanendgruppen aufweisen (siehe JP 013 119 516).

Als elektrisch leitfähige anorganische Pigmente können homogen aufgebaute Pigmente, wie z. B. mit Antimon dotiertes Zinn(IV)oxid, eingesetzt werden. Ein solches Pigment ist das Tego®-Conduct S der Th. Goldschmidt AG. Weiterhin können auch Pigmente verwendet werden, die aus einem anorganischen Pigmentträger und einer darauf abgeschiedenen elektrisch leitfähigen Schicht bestehen. Als Beispiel sind hier das Merck/Darmstadt Minatec® 31 CM und das Sachtleben/Duisburg Sacon® 401 zu nennen. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung homogen aufgebauter ultrafeiner elektrisch leitfähiger Zinn(IV)oxide mit einer mittleren Teilchengröße $< 1 \mu\text{m}$. Beispiel hierfür ist das Tego®-Conduct Ultra der Th. Goldschmidt AG (DE-C-44 27 931). Dieses Fluor enthaltende Zinn(IV)oxid weist eine stabile elektrische Leitfähigkeit auf, ist in der Siliconmasse homogen dispergierbar und rüstet die gehärtete Siliconbeschichtung antistatisch aus. Das Pulver hat eine mittlere Teilchengröße von $0,2 \mu\text{m}$, die Oberkorngrenze liegt bei $2 \mu\text{m}$. Der spezifische Pulverwiderstand beträgt $10 \Omega \cdot \text{m}$, die Schüttdichte liegt bei $0,35 \text{ g/ml}$. Die BET-Oberfläche hat einen Wert zwischen 50 bis $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Es ist zudem erhältlich als bindemittelfreie Pigmentkompositionen (Pastenkonzentrate) Tego® Conduct Ultra TM. Es ist universell einsetzbar in bezug auf direkten Auftrag oder ggf. auch Auflacken mit unterschiedlichen Bindemitteln, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyester, Polyacrylat, Polyurethan oder auch Copolymeren oder auch Mischungen derselben. Es handelt sich um ein fließfähiges Konzentrat mit hohem Pigmentgehalt, dessen weitere Verarbeitung problemlos ist. Die Stabilität dieser Paste ist hoch, ein Bindemittel- oder Verdünnungsschock kann somit vermieden werden, und insbesondere ohne zusätzliche Additivierung eine kontrollierte Flockulation erreicht werden, um eine ausreichend hohe elektrische Oberflächenleitfähigkeit, wie sie für Antistatik gefordert ist, zu gewährleisten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung zur Herstellung von Dehäsivbeschichtungen.

Die mit der erfindungsgemäßen Formulierung erzielten antistatischen Ausrüstungen bewirken einen gleichmäßigen Maschinenlauf, Erhöhung der Bandlaufgeschwindigkeit, Verringerung der elektrostatischen Aufladung, besseres Auf- und Abspulverhalten.

Das elektrisch leitfähige, feinstteilige Metalloxid wird in die Trennbeschichtungsmasse homogen eindispersiert. Anschließend wird die Trennbeschichtungsmasse auf flächige Träger, wie z. B. Folien, aufgebracht. Je nach Anteil der zugegebenen Pigmente läßt sich die elektrische Oberflächenleitfähigkeit variieren. Bereits bei Gewichtsanteilen von etwa 5% erniedrigt sich der elektrische Oberflächenwiderstand um mehrere Zehnerpotenzen. Technisch bevorzugte Werte von etwa $10^8 \Omega \square$ können mit Konzentrationen von etwa 10 bis 15% erreicht werden. Ab einer Konzentration von mehr als 50% können sich die mechanischen Eigenschaften der Trennbeschichtung derart verschlechtern, daß ein technischer Einsatz von Metalloxiden in dieser Größenordnung zu unerwünschten Effekten führt. Solche unerwünschten Effekte können z. B. die Veränderung der Trenneigenschaften oder eine unzureichende Substrathaftung sein.

Sinnvolle Einsatzkonzentrationen liegen demnach im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt sind 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%.

Nachfolgende Beispiele sollen zur Verdeutlichung der Erfindung dienen, sie stellen jedoch keinerlei Einschränkung dar.

Beispiele

Die in den Beispielen der Tabelle 1 verwendeten Silicontrennbeschichtungsmassen TEGO® RC 726 und TEGO® RC 711 sind bei der Firma Th. Goldschmidt AG/Essen kommerziell erhältlich. Es handelt sich in beiden Fällen um lösemittelfreie Produkte zur Trennbeschichtung von Papier und Kunststoffolien. TEGO® RC 726 dient zur Erzielung niedriger Trennwerte, TEGO® RC 711 als Haftvermittler sowie als Produkt zur Erzielung hoher Trennwerte. Beide Produkte können wahlweise durch Elektronen- oder UV-Strahlung (nach Zugabe eines Photoinitiators) ausgehärtet werden.

Dispergierung

Zur Dispergierung werden das leitfähige anorganische Metalloxid-Pigment sowie die vernetzbare Siliconkomposition in ein Edelstahl-Kühlmantel-Gefäß eingewogen und mit Mahlkörpern (Glaskugeln 2 bis 3 mm, gleiche Gewichtsmenge) versetzt. Die Dispergierung erfolgt durch ein schnellaufendes Rührwerk (4000 rpm) mit einer Antriebsscheibe, deren Durchmesser ca. dem halben Innendurchmesser des Mahlgefäßes entspricht. Während der Dispergierzeit (90 bis 120 min) wird die Temperatur des Mahlgutes durch Wasserkühlung $< 35^\circ\text{C}$ gehalten. Abschließend werden die Mahlkörper durch Absieben abgetrennt.

Anwendungstechnische Überprüfung

Zur Überprüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Beispiele werden die in Tabelle 1 genannten Mischungen auf flächige Träger (orientierte Polypropylenfolie) aufgetra-

gen und durch Einwirkung von 2 MRad Elektronenstrahlen (ESH) gehärtet bzw. nach Zugabe des Photoinitiators (Darocur® 1173, Ciba Geigy) durch Einwirkung von UV-Licht mit 120 W/cm mit Bahngeschwindigkeiten von 20 m/min gehärtet. Die Auftragsmenge beträgt in jedem Fall ca. 1,0 g/m².

Trennwert

Für die Ermittlung der Trennwerte werden verschiedene, 25 mm breite Klebebänder der Firma Beiersdorf verwendet, und zwar ein mit Acrylatkleber beschichtetes Klebeband, das im Handel unter der Bezeichnung TESA® 7475 erhältlich ist, sowie mit Kautschukkleber beschichtete Klebebänder, welche im Handel unter den Bezeichnungen TESA® 4154 und TESA® 7476 erhältlich sind.

Zur Messung der Abhäsivität werden diese Klebebänder auf den Untergrund aufgewalzt und anschließend bei 40°C unter einem Gewicht von 70 g/cm² gelagert. Nach 24 Stunden wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um das jeweilige Klebeband mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min unter einem Schälwinkel von 180° vom Untergrund abzuziehen. Diese Kraft wird als Trennkraft bezeichnet. Die allgemeine Testprozedur entspricht im wesentlichen der FINAT Testmethode Nr. 10.

Loop-Test

Der Loop-Test dient zur schnellen Ermittlung des Härtingsgrades einer Trennbeschichtung. Hierzu wird ein etwa 20 cm langer Streifen des Klebebandes TESA® 4154 der Firma Beiersdorf dreimal auf den Untergrund aufgewalzt und sofort wieder von Hand abgezogen. Dann wird durch Zusammenlegen der Enden des Klebebandes eine Schlaufe gebildet, so daß die Klebeflächen beider Enden auf etwa einem Zentimeter Strecke Kontakt haben. Dann werden die Enden wieder von Hand auseinandergezogen, wobei die Kontaktfläche gleichmäßig zur Mitte des Klebebandes wandern sollte. Im Falle einer Kontamination mit schlecht ausgehärtetem Trennmateri-
al ist die Klebkraft des Klebebandes nicht mehr ausreichend, um die Kontaktfläche beim Auseinanderziehen des Enden zusammenzuhalten. In diesem Falle gilt der Test als nicht bestanden.

Restklebkraft

Die Bestimmung der Restklebkraft erfolgt weitestgehend gemäß der FINAT Testvorschrift Nr. 11. Hierzu wird das Klebeband TESA® 7475 der Firma Beiersdorf auf den Untergrund gewalzt und anschließend bei 40°C unter einem Gewicht von 70 g/m² gelagert. Nach 24 Stunden wird das Klebeband vom Trennsubstrat getrennt und auf einen definierten Untergrund (Stahlplatte, Glasplatte, Folie) aufgewalzt. Nach einer Minute wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um das Klebeband mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min unter einem Schälwinkel von 180° vom Untergrund abzuziehen. Der so gemessene Wert wird durch den Wert geteilt, den ein unbehandeltes Klebeband unter ansonsten gleichen Testbedingungen ergibt. Das Ergebnis wird als Restklebkraft bezeichnet und in der Regel in Prozent angegeben.

Messung des elektrischen Oberflächenwiderstandes

Die Bestimmung des elektrischen Oberflächenwiderstands wird mittels eines Hochohm-Meßgeräts HM 307 der Fa. Petronic (D-40764 Langenfeld) durchgeführt. Der Meßkopf enthält eine ringförmige, konzentrische Elektrodenanordnung (Fa. Petronic). Die Meßspannung beträgt bei allen Messungen 100 Volt. Zwecks optimaler Kontaktierung werden die zu messenden Filmoberflächen dünn mit einer kommerziell erhältlichen Silberpaste (Fa. Degussa) bestrichen, um den Einfluß einer möglichen unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit der Filme auf die Messungen des elektrischen Oberflächenwiderstands zu minimieren.

Tabelle 1

Teile TEGO®RC 726	Teile TEGO®RC 711	Teile Darocur® 1173	Teile TEGO® Conduct Ultra	Trennwert TESA® 7475 N/2,5 cm	Trennwert TESA® 7476 N/2,5 cm	Trennwert TESA® 4154 N/2,5 cm	Lopp- Test	Rest- klebkraft %	Oberflä- chenwi- derstand $\Omega\Box$
70	30	2	0	0,1	0,5	-	1.0.	99	$>10^{13}$
66,5	28,5	2	5	0,1	0,5	-	1.0.	100	10^9
59,5	25,5	2	15	0,1	0,5	-	1.0.	99	10^8
49	21	2	30	0,1	0,6	-	1.0.	100	10^8
42	18	2	40	0,1	0,6	-	1.0.	100	10^8
-	100	2	0	-	-	2,9	1.0.	98	$>10^{13}$
-	95	2	5	-	-	3,4	1.0.	99	10^{10}
-	85	2	15	-	-	3,2	1.0.	100	10^9
-	70	2	30	-	-	3,5	1.0.	100	10^7
-	60	2	40	-	-	3,7	1.0.	98	10^6

Patentansprüche

1. Formulierung zur Herstellung eines Beschichtungsfilms mit permanenten antistatischen Eigenschaften,

bestehend aus einer vernetzbaren Silicon-Komposition und elektrisch leitfähigen anorganischen Metalloxiden.

2. Formulierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, der Silicon-Komposition zugesetzt sind.

3. Formulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Silicon-Komposition eine strahlenhärtbare Siliconmischung verwendet wird.

4. Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitfähiges Pigment elektrisch leitfähige Zinn(IV)oxide verwendet werden.

5. Verwendung der Formulierung gemäß Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Dehäsivbeschichtungen.